

Best Available Copy**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **2002-030242**(43)Date of publication of application : **31.01.2002**

(51)Int.Cl.

C09D 11/18(21)Application number : **2001-056791**(71)Applicant : **HAKUTO CO LTD**(22)Date of filing : **01.03.2001**(72)Inventor : **NOBATA YASUHIRO
YAMAGUCHI ZENJI****(54) AQUEOUS INK COMPOSITION FOR BALL-POINT PEN****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aqueous ink composition for ball-point pens, comprising a dye and/or a pigment and, if necessary, a colored resin emulsion as a colorant, water and/or a water-soluble organic solvent as a medium for dispersing the colorant, a thickener, and a dispersant, and not causing the clogging of the pen point chip of the roller ball pen, the separation of the ink, the dropping of the ink and so on, even when the roller ball-point pen is stored for a long period, in particular under high temperatures in summer.

SOLUTION: This ink composition used for ball-point pens, characterized by containing a polysaccharide containing at least glucose, fucose, glucuronic acid and rhamnose as constituting monosaccharides and/or an alkali heat-treated polysaccharide obtained by thermally treating the polysaccharide in a ≥ 8 pH aqueous solution at 60 to 180°C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-30242

(P2002-30242A)

(43) 公開日 平成14年1月31日 (2002.1.31)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

7-73-7 (参考)

C 0 9 D 11/18

C 0 9 D 11/18

4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数4 O L 公開請求 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-58791 (P2001-58791)

(22) 出願日 平成13年3月1日 (2001.3.1)

(71) 出願人 000234166

伯東株式会社

東京都新宿区新宿1丁目1番13号

(72) 発明者 野畑 皓治

三重県四日市市別名六丁目6番9号 伯東

株式会社四日市研究所内

(72) 発明者 山口 啓治

三重県四日市市別名六丁目6番9号 伯東

株式会社四日市研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性ボールペン用インク組成物

(57) 【要約】

【課題】 着色剤として染料及び／または顔料、場合によっては樹脂エマルジョン着色体、着色剤の分散媒体としての水及び／または水溶性有機溶剤、増粘剤、分散剤を配合して調製されている水性ボールペンを長期間保存、特に夏季の高温下の長期間の保存しても、ボールペンの先端チップの目詰まり、インクの分離やインクのボタ落ち等を引き起こすことのない水性ボールペン用インク組成物を提供することにある。

【解決手段】 水性ボールペン用インク組成物に少なくともグルコース、フコース、グルクロン酸、ラムノースを単糖とする多糖類及び／又は放多糖類をpHが8以上の水溶液中、60～180℃で加熱処理して得られたアルカリ加熱処理多糖類を配合する。

(2)

特開2002-30242

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】水と、染料、顔料、樹脂エマルジョン着色体のうちの1種以上を含む水性ボールペン用インク組成物において、少なくともグルコース、フコース、グルクロン酸、ラムノースを構成単糖とする多糖類及び／又は該多糖類をpHが8以上の水溶液中、60～180℃で加熱処理して得られたアルカリ加熱処理多糖類を含むことを特徴とする水性ボールペン用インク組成物。

【請求項2】多糖類の構成単糖が、モル比でフコース：グルコース：グルクロン酸：ラムノース＝1～2：1～4：1～2：1～2である請求項1記載の水性ボールペン用インク組成物。

【請求項3】多糖類が、グルコース、グルクロン酸、ラムノースにて主鎖を構成し、さらにフコースが側鎖に結合している構造を有する多糖類である請求項1記載の水性ボールペン用インク組成物。

【請求項4】多糖類が、アルカリゲネス レータス B-16株の産生する多糖類である請求項1、2又は3のいずれかに記載の水性ボールペン用インク組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、コピー紙、レポート紙等の紙類等を被記録材として使用する水性ボールペン用インク組成物に関する。更に詳しくは、長期間及び夏季の保存に耐えてインク組成物の分離、ボールペンの先端チップの目詰まりや筆記時のかすれを起こすことなく使用できる水性ボールペン用インク組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】水性ボールペン用インクは、通常、着色剤として染料及び／または顔料、場合によっては樹脂エマルジョン着色体、着色剤の分散媒体としての水及び／または水溶性有機溶剤、増粘剤、分散剤を配合して調製されている。着色剤に顔料や樹脂エマルジョン着色体を用いたものは、水に不溶の顔料や樹脂エマルジョン着色体用いた水性ボールペン用インクの経時安定性、特に夏季の高温下の長期間保存により、着色剤の沈降、分離が生じ、ボールペンの先端チップの目詰まりやインクの流動性の低下による筆記時の文字のかすれ、場合によってはインクのボタ落ちや文字のにじみを引き起こしたり、滑らかな書き味を損なう等の問題点があった。そこで、インクの流動性の調節、インクのたれ防止、保存安定性の改善、顔料分散性の向上、インクの皮膜形成および顔料固着の向上等を目的に増粘剤または流動性改良剤が用いられている。例えば、アルギン酸ナトリウム、カゼイン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩、ポリエチレンオキサイド等の合成系高分子類、半合成系高分子類や天然高分子多糖類を増粘剤や流動性改善剤として配合し、分離防止や経時安定性を図る方法が提案され、具体的には、キサンタンガ

ムを使用する方法（特公昭64-8673号公報）、ウエランガムを使用する方法（特開平4-214782号公報）、サクシノグルカンを使用する方法（特開平6-88050号公報）、キサンタンガムとローカストビーンガムを併用する方法（特開平10-199641号公報）、架橋型アクリル酸重合体を使用する方法（特開平8-48929号公報）、水溶性有機溶剤とアラビアガム、グアーガム等の天然多糖類系高分子及び／またはポリアクリル酸、酢酸ビニル系共重合体等の合成系高分子を配合する方法（特開2000-7975号公報）等のボールペン用インク組成物が提案されている。

【0003】しかし、依然として満足できる長期保存時の着色剤の沈降防止、ボールペンの先端チップの目詰まり防止、筆記時の文字のかすれ、場合によってはインクのボタ落ちや文字のにじみ、滑らかな書き味の低下等の改善は得られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、着色剤として染料及び／または顔料、場合によっては樹脂エマルジョン着色体、着色剤の分散媒体としての水及び／または水溶性有機溶剤、増粘剤、分散剤を配合して調製されている水性ボールペンを長期間保存、特に夏季の高温下の長期間の保存しても、ボールペンの先端チップの目詰まり、インクの分離やインクのボタ落ち等を引き起こすことのない水性ボールペン用インク組成物を提供することにある。

【0005】

【発明が解決するための手段】本発明者らは、上記の課題に対して、鋭意研究を重ねた結果、従来使用されなかった特定の多糖類の使用により、長期間保存、特に夏季の高温下の長期間の保存しても、予測される以上の水性ボールペンの品質及び筆記性の安定性改善が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0006】すなわち、請求項1の発明は、水、染料と顔料と樹脂エマルジョン着色体のうちの1種以上を含む水性ボールペン用インク組成物が、少なくともグルコース、フコース、グルクロン酸、ラムノースを構成単糖とする多糖類及び／又は該多糖類をpHが8以上の水溶液中、60～180℃で加熱処理して得られたアルカリ加熱処理多糖類を含むことを特徴とする水性ボールペン用インク組成物である。請求項2の発明は、請求項1記載の水性ボールペン用インク組成物が、モル比でフコース：グルコース：グルクロン酸：ラムノース＝1～2：1～4：1～2：1～2の構成単糖の多糖類及び／又は該多糖類をpHが8以上の水溶液中、60～180℃で加熱処理して得られたアルカリ加熱処理多糖類を含むことを特徴としている。請求項3の発明は、請求項1記載の水性ボールペン用インク組成物が、グルコース、グルクロン酸、ラムノースにて主鎖を構成し、さらにフコースが側鎖に結合している構造を有する多糖類及び／又は

(3)

特開2002-30242

3

4

該多糖類をpHが8以上の水溶液中、60～180℃で加熱処理して得られたアルカリ加熱処理多糖類を含んでいることを特徴としている。請求項4の発明は、請求項1、2又は3のいずれかの発明の水溶性ボールペン用インク組成物が、アルカリゲネスレータスB-16株の産生する多糖類及び/又は該多糖類をpHが8以上の水溶液中、60～180℃で加熱処理して得られたアルカリ加熱処理多糖類を含んでいることを特徴としている。

【0007】

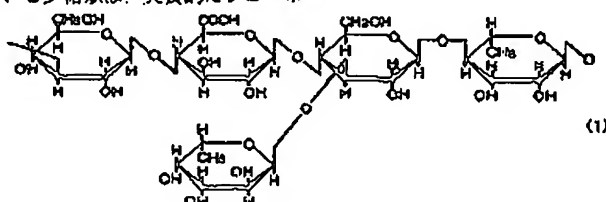
【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。

【0008】本発明に用いる多糖類は、実質的にフコー*

※ス、グルコース、グルクロン酸、ラムノースを構成単糖として含む多糖類及び/又は該多糖類をアルカリ水溶液中に分散もしくは溶解させて加熱処理して得られたアルカリ加熱処理多糖類である。本発明に用いる多糖類は、好ましくは、一般式(1)に示されるようなグルコース、グルクロン酸、ラムノースからなる繰返し構造の主鎖からなり、1つのグルコースに1つのフコースが分岐した構造を有する多糖類である。

【0009】

【化1】



本発明の多糖類は、一般には微生物産生した多糖類として得られるものである。一般に微生物は、2種以上の多糖類を産生することが多いために本発明に使用される多糖類の他に他の多糖類が含まれていても本発明の多糖類の効果を妨げるものでなければ、他の多糖類が含まれることを妨げるものではない。

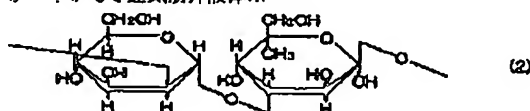
【0010】本発明の多糖類を産生する微生物は、特に限定されるものではないが、例えば、アルカリゲネスレータスB-16株細菌(FERM BP-2015号)がある。アルカリゲネスレータスB-16株細菌は、通常の微生物の培養方法で培養され、例えば、炭素源にフラクトース、グルコース、シュクロースなどの単糖類、ヘミセルロース、デンプン、コーンスターチなどの天然高分子、オリーブ油脂などの油脂を、窒素源に尿素、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウムなどの無機態窒素源、トリプトン、酵母エキス、肉エキス、ペプトン、麦芽エキスなどの有機態窒素源を、その他リン酸カリウム、硫酸マグネシウム、塩化ナトリウムなどの無機塩類を加えた培地を用いて初発pHが4～10、培養温度が15～40℃で通気攪拌液体※

※培養を3～10日間行なう。培養後、該培養液に約2倍量(容量)以上のアセトン、エタノール、イソプロピルアルコールなどの有機溶媒を入れ、培養産物を不溶性の凝集物として回収する。

【0011】アルカリゲネスレータスB-16株細菌の産生する多糖類には、少なくとも2種の多糖類が含まれていることが認められており、一つは、本発明の多糖類である前記式(1)に示すようなグルコース、グルクロン酸、ラムノースからなる繰返し構造の中の1つのグルコースに1つのフコースが分岐した構造を有する多糖類であり、他の一つは、下記式(2)で示される実質的にフコースとマンノースを構成単糖とする構造の繰返し構造の多糖類である〔1998年度日本農芸化学学会大会要旨集、371頁参照。Y. Nohata, J. Azuma, R. Kurane, Carbohydrate Research 293, (1996) 213～222参照〕。

【0012】

【化2】



式(2)で示される多糖類が、本発明の多糖類である式(1)の多糖類中に含まれていてもその効果を妨げないため、式(2)で示される多糖類を除去することなく、アルカリゲネスレータスB-16株細菌の産生する多糖類を使用することができる。

【0013】本発明のアルカリ加熱処理多糖類は、前述の多糖類をpHが8以上、好ましくはpHが11以上、さらに好ましくはpHが12以上のアルカリ水溶液中で

加熱処理して得られる。水溶液のpHが7未満の酸性条件下では、該多糖類の分子鎖の切断が激しく、意図する増粘効果を得ることができない場合がある。アルカリ水溶液中で加熱処理するときの該多糖類の濃度は、0.01～3重量%、好ましくは0.1重量%～1重量%の濃度である。1重量%を超える濃度では、水溶液の粘度が高く取り扱いが悪くなる場合がある。また、0.01重量%以下の濃度では、粘度が低く効率が悪いので好ま

(4)

特開2002-30242

5

6

しくない。

【0014】該多糖類をアルカリ水溶液中で加熱処理するときの温度は、60℃～180℃、好ましくは80～160℃、より好ましくは100～140℃である。60℃未満では加熱時間を長くしても本発明の多糖類が得られない場合がある。また、180℃以上では該多糖類の分解が過度に進むことがあり、好ましくないことがある。100℃以上の加熱処理には耐熱容器を用いる必要がある。加熱時間は、pH、処理温度、目的の粘度特性によって、適宜決定されるものであるが、通常10～30分である。加熱処理後、該多糖類のアルカリ水溶液を室温まで冷却した後、無機酸（例えば、硫酸、塩酸）の水溶液を加えて中和し、撹拌下に約3倍量（容量）のアセトン、エタノール、イソプロピルアルコールなどの有機溶媒を加えて、加熱処理された該多糖類を凝集物として析出させ、ろ過、減圧乾燥して、本発明の増粘剤を得る。

【0015】加熱処理前の該多糖類の0.1重量%水溶液の回転粘度は310mPa・sを示すが、pH=9、120℃、120分の加熱処理で同濃度水溶液の回転粘度は410mPa・s、さらにpH=13、120℃、20分の加熱処理で1,310mPa・sへと大きく粘性が向上する。本発明のアルカリ加熱処理多糖類が、アルカリ水溶液中で加熱することにより粘度が高くなるのは、該多糖類の分子鎖の一部が切断されて、水への溶解性が向上することによって粘度が高くなったものと考えられる。

【0016】本発明の多糖類及びアルカリ加熱処理多糖類の配合量は、水性ボールペン用インク組成物中、0.001～0.5重量%、好ましくは0.005～0.3重量%である。その配合量が0.001重量%より少ないと、配合した効果が得られず、0.5重量%より多いと、効果の向上は得られるものの、配合量に見合うだけの効果の向上は得られず、経済的にメリットが少ない場合がある。

【0017】本発明の少なくともグルコース、フコース、グルクロン酸、ラムノースを構成単糖とする多糖類及びそのアルカリ加熱処理多糖類は、従来の合成系増粘剤、天然系増粘剤に比べて、少量での高い増粘性、大きなチキントロビ性、高い保水性と周辺の環境に応じた水除放性、無機物や無機塩類が存在しても粘性への影響が小さいうえに粘性への温度影響が小さく安定な粘性を維持できる等の特徴を持つために、該多糖類及びそのアルカリ加熱処理多糖類を本発明の水性ボールペン用インク組成物に使用することで染料、顔料、樹脂エマルジョン若色体等の分散安定化性や経時安定性の改善、さらには温度によるインク粘度の変化の安定化の向上をもたらす。その結果、長期保存性、特に夏冬の保存安定性の向上、水性ボールペン用インクの先端チップの目詰まり防止と吐出安定性の向上、色濃度あるいはにじみの改善の

向上等を實現できる。

【0018】また、本発明の多糖類の効果を損なわない範囲で、他の水溶性高分子と混合して用いることも、何ら妨げるものではない。例えば、天然物系多糖類であるプルラン、ザンサンガム、ウェランガム、ラムザンガム、グァーガム、ローカストビーンガム、ペクチン、ゼラチン、カゼイン、デンプン、カチオンデンプン、デキストリン、デンプングリコール酸ナトリウム等及びそれらの誘導体、セルロース誘導体であるヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ヒドロキシプロピルセルロース等及びその誘導体、合成高分子系のポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルピロリドン、ポリビニルエーテル、ポリ（メタ）アクリル酸ナトリウム、ポリエチレンオキシド、メトキシエチレンマレイン酸共重合体等が使用できる。

【0019】本発明の若色剤は、染料及び／または顔料。場合によっては樹脂エマルジョン若色体である。染料は、特に限定されるものではないが、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料等であり、例えば、直接染料ではC. L. ダイレクトブラック-17、-19、-22等、C. L. ダイレクトエロー-4、-26等、C. L. ダイレクトレッド-1、-4等、C. L. ダイレクトブルー-1、-15等、酸性染料ではC. L. アシッドブラック-1、-2等、C. L. アシッドエロー-7、-17等、C. L. アシッドレッド-8、-9等、C. L. アシッドバイオレット-18、-17等、C. L. アシッドブルー-1、-7等、C. L. アシッドグリーン-3、-9等、塩基性染料ではC. L. ベーシックエロー-1、-2等、C. L. ベーシックオレンジ-2、-14等、C. L. ベーシックレッド-1、-2等、C. L. ベーシックブラウン-12、C. L. ベーシックブラック-2（以上、商品名）等が挙げられる。

【0020】顔料は、特に制限されるものではなく、水性ボールペン用インク組成物に慣用されている無機系及び有機系顔料の中から任意のものを使用することができる。無機系顔料としては、酸化チタン、カーボンブラック、金属粉や金属酸化物粉等があり、有機系顔料としては、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン顔料、ペリレン及びベリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、染料レーキ、ニトロ顔料、ニトロソ顔料などがある。具体的には、フタロシアニンブルー（C. L. 74, 160）、フタロシアニングリーン（C. L. 74, 260）、ハンザイエロー3G（C. L. 11, 670）、ジスアゾイエローGR（C. L. 21, 100）、パーマネントレッド4R（C. L. 12, 335）、プリリアントカーミン6B（C. L. 15, 850）、キナクリドンレッド（C. L. 46, 500）（以上、商品名）などが使用できる。

(5)

特開2002-30242

7

8

【0021】また、樹脂エマルジョン若色体としては、スチレン樹脂、アクリル樹脂、アクリル樹脂、アクリロニトリル樹脂等を単独あるいは2種以上併用して乳化重合して得られたポリマー微粒子の水分散体を例えば、塩基性染料、蛍光性塩基染料、蛍光増白剤などに染色させて製造されるものである。具体的には「ルミコールNo. 2100シリーズ」、「ルミコールNo. 3000シリーズ」(商品名、日本塗料化学(株))などがある。また、スチレンやアクリル樹脂の粒子から構成されているプラスチックビグメントも使用できる。粒子内部に空隙のある中空樹脂粒子は白色として、粒子自身を染料で染色した擬似顔料は多色用として使用できる。

【0022】これらの染料、顔料、樹脂エマルジョンの配合量は、筆跡の色相や色の強度、書き味、インク組成物の粘度等を考慮して決定されるものであり、一律に決定されるものではないが、通常、染料の配合量は、水性ボールペン用インク組成物に対して0.5～30重量%、好ましくは1～15重量%であり、顔料の配合量は、水性ボールペン用インク組成物に対して1～30重量%、好ましくは3～15重量%であり、樹脂エマルジョンの配合量は、水性ボールペン用インク組成物に対して10～50重量%、好ましくは25～40重量%である。

【0023】若色剤として顔料、樹脂エマルジョンを用いた場合には、通常、分散剤が使用される。分散剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン系界面活性剤、非イオン性界面活性剤や高分子系分散剤が用いられる。例えば、陰イオン界面活性剤として、脂肪酸塩類、アルキル硫酸エステル塩類、アルキルスルホン酸塩、モノあるいはジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩、ナフテン酸塩、不飽和脂肪酸の硫酸エステル塩類、アルキルアリスルホン酸塩類など、陽イオン界面活性剤としては脂肪酸アミン塩、アルキル4級アンモニウム塩類、ピリジニウム塩類など、非イオン性界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンフェニルエーテル類、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、脂肪酸ソルビタンエステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類などが挙げられる。

【0024】高分子系分散剤としては、天然高分子、合成高分子が挙げられる。例えば、天然高分子では、にかわ、ゼラチン、ガゼイン、アルブミンなどのタンパク質類、アラビアゴム、トラガントゴムなどの天然ゴム類、サポニンなどのグルコシド類、アルギン酸およびアルギン酸プロピレングリコールエステル、アルギン酸トリエタノールアミン、アルギン酸アンモニウムなどのアルギン酸誘導体、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース誘導体などが挙げられる。

【0025】一方、水性性合成高分子では、ポリアクリ

ル酸、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体類、(メタ)アクリル酸-スチレン共重合体類、(メタ)アクリル酸-ビニルナフタレン共重合体類、イソブチレン-マレイン酸共重合体類、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパノ-2-スルホン酸類、ポリビニルホスホン酸類、ポリトリメチル(メタ)アクリル酸エチルアンモニウムクロリド、ポリエチレンジイミン、スチレン-マレイン酸共重合体類、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体類等の水性性塩類が挙げられる。上記の塩類としては、アルカリ金属であるナトリウム塩、カリウム塩やアンモニウム塩、さらにはジエチルアミン、エチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、モルホリンなどのアミン塩等が挙げられる。

【0026】本発明の水は、特に特定されるものではなく、通常使用されるもので良く、例えば、イオン交換樹脂や透過膜等で処理した水等が使用される。その配合量は、他の配合成分量、水性ボールペン用インク組成物の物性と水性ボールペンの書き味、特徴等を考慮して決定されるもので一概に決められるものではないが、通常、水性ボールペン用インク組成物に対して30～60重量%である。

【0027】本発明において、顔料の溶れ性を良くして分散性を向上させたり、エマルジョン樹脂の分散性を良くしたり、インク組成物の粘度、流動性を改善するために水性性有機溶媒を配合しても何ら構わない。水性性有機溶媒としては、水性性のアルコール類のメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、チオジエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、グリセリン、水性性のセルソルブ類のエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ピロリドン類の2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドンおよびそれらの混合物類等がある。

【0028】本発明の水性ボールペン用インク組成物の製造は、染料及び/または顔料を適当な分散機、例えば、室温下、ガラスビーズ(直径2mm)を使ったボールミル(その他、サンドミル、アトライター、アジテーターミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、ジェットミル、オンギミルなど)で2～4時間混合し、微細均一物としてから、これを攪拌機付き容器に入れて本発明の多糖類及び/又はアルカリ加熱処理多糖類を加えて更に1～2時間混合して均一とした。その後、樹脂エマルジョン若色体、水及び/又は水性性有機溶媒、分散剤を加えて2～3時間攪拌、混合

(5)

特開2002-30242

9

10

し、均一物とした後、再度、3本ロールミルやボールミル（ボールを使用しない）で均一に分散、混合、練り込み、その後、目詰まりの原因となる粗大粒子および異物を除去するためにろ過（好ましくは金属フィルター、メンブランフィルターなどを用いた減圧または加圧ろ過）または遠心分離にて処理し、水性ボールペン用インク組成物を得る。

【0029】

【実施例】本発明を以下の実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【多糖類】

A-1：特開平2-291292の方法に従い調製した本発明多糖類。すなわちアルカリゲネスレータスB-16株（FERM BP-2015号）を培養し、培養終了後、培養物に約3倍容量のイソプロピルアルコールを加えて攪拌混合した。析出した凝集物を濾過、回収し、減圧下にて乾燥し得た本発明多糖類。

A-2：特開平5-301904の方法に従い多糖類-1から一般式（2）で示される多糖類の除去を行なった。すなわち培養終了後、培養物1,000mlに対してイオン交換水4,000mlに加えNaOHによりpH12に調製した。次いでダイヤイオンHPA-75（OH⁻）（日本薬水社製）1,000mlのカラムに8レジコン容量以下にて処理を行なう。これにより、低分子成分である一般式（2）で示される多糖類が除去された本発明多糖類。

A-3：「INCI NAME:Alcaligenes Polysaccharides」

【商標、伯京（株）製】

A-4：上記の多糖類A-1を0.5wt%水溶液と

（配合1）

銅フタロシアニンブルー（顔料）

スチレン-アクリル酸共重合体ナトリウム塩（顔料分散剤）

ジエチレングリコール

グリセリン

多糖類A-1

1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン（防腐剤）

ベンゾトリアゾール（防腐剤）

水

同様にして、上記配合で多糖類A-1のみを多糖類A-2、A-3、A-4、A-5、B-1、B-4に各々置き換えて、表1記載の水性ボールペンインク組成物No. 1～5、9、10及びNo. 13を調製した。 ※

（配合2）

カーボンブラック

ダイレクトブラック-17

スチレン-アクリル酸共重合体ナトリウム塩（顔料分散剤）

ジエチレングリコール

グリセリン

*し、1モル/L水酸化ナトリウムにてpH11.5に調整し、室温にて一晩放置した後、さらにオートクレーブ中、120℃で60分間保持した後、室温まで冷却し、1モル/L硫酸を用いて中和した。中和後、該多糖類水溶液の約3倍容量のイソプロピルアルコールを添加し、析出した凝集物をろ過し、減圧乾燥して本発明の多糖類A-4を得た。

A-5：A-4と同様に多糖類A-1をpH13.0に調整し、120℃で20分間保持し、多糖類A-5を得た。

【比較例に用いた多糖類及び高分子類】

B-1：キサンタンガム【ケルザン（商標）、三晶（株）製】

B-2：ウエランガム【三晶（株）製】

B-3：グァーガム【三晶（株）製】

B-4：架橋型アクリル酸共重合体のアルカノールアミン塩【「ジュロンPW110」（商標）、日本蛍光化学（株）製】

【水性ボールペン用インク組成物No. 1の調製】以下の（配合1）の組成において、攪拌下、水に多糖類A-1を加えて均一に溶解した後、銅フタロシアニンブルー（顔料）、スチレン-アクリル酸共重合体ナトリウム塩（「ジョンクリルJ」（商標）、ジョンソンポリマー（株）製）を加えてサンドミルにて1時間攪拌した。さらに、ジエチレングリコール、グリセリン、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、ベンゾトリアゾールを加えて1時間攪拌し、均一にした後、水酸化ナトリウム水溶液でpHを8に調製し、150メッシュのフィルターで濾過して青色水性ボールペンインク組成物を得た。

4.0重量部

1.0重量部

10.0重量部

5.0重量部

0.2重量部

0.5重量部

0.5重量部

78.8重量部

※【水性ボールペン用インク組成物No. 6の調製】水性ボールペン用インク組成物No. 1の調製法と同様にし、下記組成の黒色水性ボールペンインク組成物No. 6を調製した。

2.0重量部

2.0重量部

1.0重量部

10.0重量部

5.0重量部

(7)

特開2002-30242

11

多糖類A-1

1. 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン (防腐剤)

ベンゾトリアゾール (防錆剤)

水

また、上記配合で多糖類A-1のみを多糖類A-5:
0.1重量部と水0.1重量部に置き換えて水性ボール
ペンインク組成物No. 7を調製し、同様に多糖類A-
1のみを多糖類B-2に置き換えて水性ボールペンイン
ク組成物No. 11を調製した。

*

(配合3)

キナクリドンレッド

赤色樹脂エマルジョン着色体 (ルミコールNKW-2117; 日本堂光化学 (株)
) 製)

スチレン-アクリル酸共重合体ナトリウム塩 (顔料分散剤)

ジエチレングリコール

グリセリン

多糖類A-1

1. 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン (防腐剤)

ベンゾトリアゾール (防錆剤)

水

また、上記配合の多糖類A-1のみを多糖類B-3に置
き換えて表1記載の水性ボールペンインク組成物No.
12を調製した。

【0030】以上より得られた表1記載の水性ボール
ペン用インク組成物の粘度は、ブルックフィールド型回転
粘度計 (B1型回転粘度計、東京計器 (株) 製) を使
い、液温: 20℃、回転数: 6 rpm、回転開始より1
分後に測定した。結果を表1に示した。

(筆記試験) 調製した水性ボールペン用インク組成物を
遠心分離器にかけて脱泡し、図1に示すポリプロピレン
製パイプ状インクタンク (1) に入れて先端を逆流防止
材 (2) を取り付け、パイプ状インクタンク (1) の先
端を洋白製チップ部 (3) と接合した。これをホルダー※

* [水性ボールペン用インク組成物No. 8の調製] 水性
ボールペン用インク組成物No. 1の調整法と同様にし
て、下記組成の赤色水性ボールペンインク組成物No.
8を調製した。

※ (4) に入れてボールペンとした。このボールペンを下
向きにして60℃の恒温槽に2週間静置するものと室温
下で6ヶ月静置するものに分けて静置した。所定期間内
のチップからのインクのたれ (漏れ) の有無を「○: た
れ (漏れ) 無し」「×: たれ (漏れ) 有り」、インク分
離の有無を「○: 分離なし」、「△: 僅かな分離」、
「×: 分離」としてそれぞれ目視観察し、さらに市販の
コピー用紙に直径約2cmの円を連続に書き、目視評価
で調製直後の水性ボールペンの円の筆記痕跡と同じ太
さ、色の濃さになるまでに筆記した円の数を測定した。
結果を表1に示した。

【0031】

【表1】

例	インク 組成物 No.	粘度 (20℃) (mPa·s)	多糖類及び 高分子 (wt%)	60℃に2週間静置			室温下で6ヶ月静置		
				円 の 数	インク のたれ (漏れ)	インク の分離	円 の 数	インク のたれ (漏れ)	インク の分離
実施 例	1	3200	A-1: 0.2	2	○	○	2	○	○
	2	3450	A-2: 0.2	1	○	○	1	○	○
	3	3660	A-3: 0.2	1	○	○	1	○	○
	4	4200	A-4: 0.2	2	○	○	2	○	○
	5	4800	A-5: 0.2	1	○	○	2	○	○
	6	5590	A-1: 0.2	2	○	○	3	○	○
	7	5910	A-5: 0.1	2	○	○	2	○	○
	8	8480	A-1: 0.2	2	○	○	2	○	○
	9	600	—	×(1)	×	×	×(1)	×	×
比較 例	10	4100	B-1: 0.2	×(1)	×	×	27	×	×
	11	3240	B-2: 0.2	32	×	△	45	×	△
	12	2800	B-3: 0.2	41	×	×	88	×	×
	13	2550	B-4: 0.2	×(1)	×	×	×(1)	×	×

○「×(1)」: 円の数が100以上でも書けない。

本発明のインク組成物No. 1~5を使用した水性ボール
ペンは、60℃で2週間静置及び室温で6ヶ月静置の
いずれでも従来のインク組成物に比べて、インクの漏

れ、インクの分離がない。しかも、静置試験後、従来の
インク組成物では、先端チップの目詰まりにより筆記で
きなかったり、筆跡濃度や太さが製造直後品の程度まで

(8)

特開2002-30242

13

に戻るのに時間を要するのに対して、本発明のインク組成物No. 1～8を使用した水性ボールペンは静置試験後、なめらかな書き味で筆記できる。

【0032】

【発明の効果】本発明の水性ボールペン用インク組成物を水性ボールペンに使用することで、長期間保存、特に夏季の高温下での長期間の保存においても、ボールペンの先端チップの目詰まり、インクの分離やインクのボタ落ちがなく、滑らかな書き味の低下等を引き起こすこと*

14

*のなく使用できる長期保存安定性の良い、インク吐出安定性の向上した水性ボールペンが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 試験用ボールペンの断面図である。

【符号の説明】

1：ポリプロピレン製パイプ状インクタンク

2：逆流防止材

3：洋白製チップ部

4：ホルダー

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J039 AB01 AD03 AD09 AD11 BA04
 BA06 BA13 BA35 BC07 BC39
 BC60 BE01 BE03 BE04 BE05
 CA03 CA06 DA02 EA15 EA16
 EA17 EA19 EA21 EA41 EA44
 GA27

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.